

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-135583

(43)Date of publication of application : 13.05.2003

(51)Int.Cl.

A61L 27/00

A61C 8/00

A61F 2/28

A61K 6/08

(21)Application number : 2001-343489

(71)Applicant : PENTAX CORP

(22)Date of filing : 08.11.2001

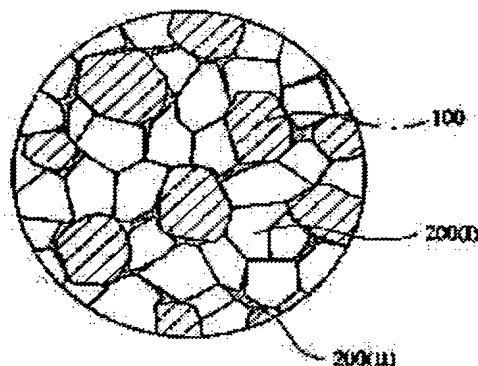
(72)Inventor : HIRAIDE TSUNEO  
KUBOTA YUKIO

## (54) CALCIUM PHOSPHATE-SYNTHETIC RESIN COMPLEX AND ITS METHOD OF MANUFACTURE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a calcium phosphate-synthetic resin complex having excellent processability, impact resistance and biocompatibility and being stable to moisture, and its method of manufacture.

**SOLUTION:** The calcium phosphate-synthetic resin complex is obtained by subjecting calcium phosphate particles and synthetic resin particles to pressurizing and heating process. The synthetic resin particles consisting of at least partially cross-linked synthetic resin particles I and non-crosslinked synthetic resin particles II are bonded together on their surfaces.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-135583

(P2003-135583A)

(43)公開日 平成15年5月13日(2003.5.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 L 27/00		A 6 1 L 27/00	F 4 C 0 5 9
A 6 1 C 8/00		A 6 1 C 8/00	Z 4 C 0 8 1
A 6 1 F 2/28		A 6 1 F 2/28	4 C 0 8 9
A 6 1 K 6/08		A 6 1 K 6/08	H 4 C 0 9 7

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-343489(P2001-343489)

(22)出願日 平成13年11月8日(2001.11.8)

(71)出願人 000000527

ペンタックス株式会社

東京都板橋区前野町2丁目36番9号

(72)発明者 平出 恒男

東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光

学工業株式会社内

(72)発明者 久保田 幸雄

東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光

学工業株式会社内

(74)代理人 100080012

弁理士 高石 橘馬

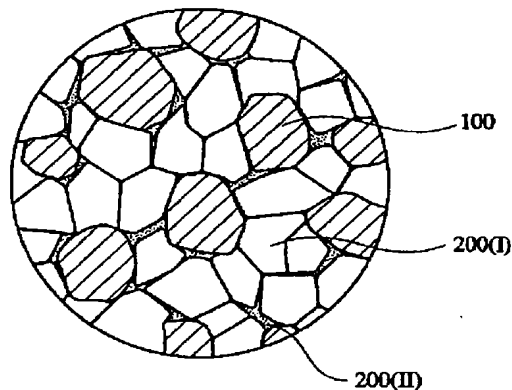
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リン酸カルシウム-合成樹脂複合体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、水分に対して安定なリン酸カルシウム-合成樹脂複合体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを加圧加熱処理してなり、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び非架橋性の合成樹脂粒子IIからなる合成樹脂粒子同士が、粒子表面で接合していることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを加圧加熱処理してなるリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び非架橋性の合成樹脂粒子IIからなり、前記合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合していることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項2】 請求項1に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子IIの含有量が前記合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2～50重量%であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子I及び／又はIIが、非水溶性のアクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子が予め仮焼結されていることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項5】 請求項4に記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子の仮焼結温度が500～1300℃であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子が多孔質粒子であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子の平均粒径が0.001～10 mmであることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子のカルシウム／リンのモル比が1.4～2.0であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、リン酸カルシウム粒子／合成樹脂粒子の重量比が1／9～8／2であることを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体において、前記加圧加熱処理を真空又は酸素を含まない雰囲気中で行ったことを特徴とするリン酸カルシウム－合成樹脂複合体。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載のリン酸カルシウム－合成樹脂複合体を製造する方法において、(a)前記リン酸カルシウム粒子を仮焼結する工程と、(b)

前記合成樹脂粒子I及びIIが前記リン酸カルシウム粒子を包囲するように、前記合成樹脂粒子と前記リン酸カルシウム粒子とを成形型に充填する工程と、(c)前記合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合するように、前記成形型内の充填物を加圧加熱処理する工程とを有することを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、水分に対して安定なリン酸カルシウム－合成樹脂複合体、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リン酸カルシウムは生体適合性に優れ、人工歯根、骨補強材、歯科用セメント等の生体材料として利用されているが、セラミックスであるため靱性に劣り、耐衝撃性を必要とする部位には使用できない。そのため人工歯根、骨補強材等はチタンやステンレススチール等、人体為害性のない金属材料により形成されている。しかしながら、生体適合性の観点からはリン酸カルシウム系化合物の方がはるかに優れているため、リン酸カルシウム系化合物、なかでもハイドロキシアパタイトを使用することが望まれている。

【0003】このような事情下で、リン酸カルシウム系化合物をガラス材料、金属材料、合成樹脂と複合化することが試みられており、既に一部では実用化されている。ところがガラス材料と複合化した場合、ガラスが生体内で経時的に溶出するという問題がある。

【0004】リン酸カルシウム系化合物と金属材料との複合材は、一般に金属枠内にリン酸カルシウム系化合物粒子を埋設するか、金属粉体とリン酸カルシウム系化合物粉体との混合物を焼結することにより得られる。しかしながら前者の場合、生体内でリン酸カルシウム系化合物のズレが生じる恐れがある。また後者の場合、複合焼結体の表面に露出しているリン酸カルシウム系化合物粒子が脱落しやすい。

【0005】溶融した合成樹脂とリン酸カルシウム粒子とを混練し、複合化する試みも行われているが、混練時にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすく、また複合体を成形加工する際に溶融した合成樹脂粒子が、リン酸カルシウム粒子の表面を覆いやすい欠点がある。さらに切削加工時にバリが生じるといった問題もある。

【0006】そこで本発明者らは、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂の架橋粒子とを加圧加熱処理することにより、合成樹脂の架橋粒子同士が表面で接合したリン酸カルシウム－合成樹脂複合体が得られることを提案した（特願2001-064032号）。この複合体は優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有しているが、粒子間の結合の強さが十分とはいえず、水分の存在下で膨潤し、脆く

なりやすい。

【0007】従って本発明の目的は、上記技術の欠点を解消し、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するとともに、水分に対して安定なリン酸カルシウム-合成樹脂複合体、及びその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子Iとともに非架橋性の合成樹脂粒子IIを用い、合成樹脂粒子同士を粒子表面で接合させることにより、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有し、水分に対して安定なリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0009】すなわち、本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを加圧加熱処理してなり、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び非架橋性の合成樹脂粒子IIからなる合成樹脂粒子同士が、粒子表面で接合していることを特徴とする。本発明において合成樹脂粒子は完全に溶解せず、少なくとも合成樹脂粒子Iがある程度形状を保ったまま粒子表面で接合している。非架橋性の合成樹脂粒子IIは熱可塑性を有し、加圧加熱処理によって軟化するため、伸展されて各粒子間の空隙に入り込む。よって各粒子間の空隙は合成樹脂粒子IIで充填され、合成樹脂粒子IIがバインダーとして機能する。

【0010】リン酸カルシウム粒子は、通常の状態では合成樹脂粒子I及びIIによって強固に保持されているが、切削研磨時には合成樹脂粒子相互の粒子界面、及びリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との粒子界面が剥がれる。従って合成樹脂粒子が溶解してリン酸カルシウム粒子の表面を覆ってしまうことがなく、極めて加工性に優れている。また合成樹脂粒子IIを含有することにより各粒子が強固に接合するので、本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は強度に優れ、水分が存在しても膨潤して崩壊することはない。

【0011】非架橋性の合成樹脂粒子IIの含有量は、合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2~50重量%であるのが好ましい。合成樹脂粒子I及び/又はIIは非水溶性アクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなるのが好ましく、ポリメチルメタクリレートからなるのが特に好ましい。

【0012】本発明に使用するリン酸カルシウム粒子としては、多孔質粒子であって、予め500~1300°Cで仮焼結したものが好ましい。リン酸カルシウム粒子の平均粒径は0.001~10 mmであるのが好ましく、カルシウム/リン比のモル比は1.4~2.0であるのが好ましい。

【0013】本発明の複合体において、リン酸カルシウム粒子/合成樹脂粒子の重量比は1/9~8/2であるのが好ましい。加圧加熱処理は真空又は酸素を含まない

(N<sub>2</sub>ガス等の不活性ガス)雰囲気中で行うのが好ましい。

【0014】また本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の製造方法は、(a)リン酸カルシウム粒子を仮焼結する工程と、(b)合成樹脂粒子I及びIIがリン酸カルシウム粒子を包囲するように、合成樹脂粒子とリン酸カルシウム粒子とを成型型に充填する工程と、(c)合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合するように、成型型内の充填物を加圧加熱処理する工程とを有することを特徴とする。

【0015】図1に示すように、充填時にはリン酸カルシウム粒子100、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子200(I)及び非架橋性の合成樹脂粒子200(II)の間にそれぞれ空隙が存在する。加圧加熱処理すると、図2に示すように軟化した合成樹脂粒子200(II)が伸展されて、合成樹脂粒子200(I)同士の間、及びリン酸カルシウム粒子100と合成樹脂粒子200(I)間の空隙を埋めるので、合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合した構造となる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体及びその製造方法について、以下詳細に説明する。

【0017】[1] 合成樹脂粒子

本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体に使用する合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋した合成樹脂粒子I及び非架橋性の合成樹脂粒子IIからなる。加圧加熱処理によって合成樹脂粒子が変形し、特に熱可塑性の合成樹脂粒子IIが伸展されて各粒子間の空隙を満たすことにより、図2の通り合成樹脂粒子I及びIIが粒子表面で接合した構造となる。

【0018】合成樹脂粒子IIの含有量は、合成樹脂粒子I及びIIの合計量に対して0.2~50重量%であるのが好ましい。合成樹脂粒子IIの含有量が0.2重量%未満だと、複合体は水分に対し十分な安定性を得ることができない。また合成樹脂粒子IIの含有量が50重量%超の場合は、複合体の加工性が低下する。

【0019】本発明に用いる合成樹脂粒子としては、上記の条件を満たし、かつ人体為害性のないものであれば限定なく、公知の材料を使用できる。合成樹脂粒子は好ましくは非水溶性アクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂等からなり、特に好ましくはポリメチルメタクリレートからなる。合成樹脂粒子I及びIIは同じ材料を用いてもよいし、異なる材料を用いてもよい。

【0020】合成樹脂粒子の平均粒径は0.05~500 μmであるのが好ましく、0.1~100 μmであるのがより好ましい。また合成樹脂粒子の平均粒径は、リン酸カルシウム粒子の平均粒径よりも小さいのが好ましい。

【0021】[2] リン酸カルシウム粒子

本発明に用いるリン酸カルシウム粒子のカルシウム/リ

10

20

30

40

50

ンのモル比は1.4〜2.0とするのが好ましく、具体的にはハイドロキシアパタイト、フッ素アパタイト等のアパタイト類、リン酸三カルシウム、リン酸四カルシウム、又はこれらのうち2種以上の混合粉体等を使用するのが好ましい。

【0022】リン酸カルシウム粒子は多孔質粒子であっても非多孔質粒子であってもよいが、好ましくは前者である。多孔質粒子の場合、気孔率は20〜70%であるのが好ましい。細孔は大小様々であるが、10〜2000  $\mu\text{m}$  の径を有するのが好ましい。

【0023】また本発明に使用するリン酸カルシウム粒子は、加圧加熱処理前に予め仮焼結するのが好ましい。その場合の仮焼結温度は500〜1300°Cが好ましく、700〜1200°Cがより好ましい。仮焼結温度が500°Cより低いと、加圧加熱処理中にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすくなり、多孔質のリン酸カルシウム粒子を用いた場合には、加圧により変形し、気孔がつぶれて多孔性が失われる。仮焼結温度が1300°Cより高いと、リン酸カルシウム系化合物の分解又は劣化が起こるので好ましくない。

【0024】仮焼結時間（上記仮焼結温度に保持する時間）は、1〜10時間とするのが好ましい。仮焼結時間が1時間未満であると仮焼結効果が得られず、10時間を超えて処理しても効果に変化が見られないのでコスト高となる。より好ましい仮焼結時間は2〜5時間である。また仮焼結の雰囲気は特に限定されないが、リン酸カルシウム系化合物の分解を防止するために、大気中で行うのが好ましい。

【0025】リン酸カルシウム粒子は、平均粒径が0.001〜10 mmとなるように粒度調整するのが好ましい。リン酸カルシウム粒子の平均粒径は、より好ましくは0.01〜6.0 mmである。リン酸カルシウム粒子の平均粒径が10 mm超であると、リン酸カルシウム-合成樹脂複合体からリン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなるので好ましくない。また0.001 mm未満であると、凝集しやすく分散性が悪くなる上にコストが高くなる。

【0026】[3] 加圧加熱処理

(1) 加圧加熱装置

本発明ではリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を製造するのに加圧加熱法を利用している。加圧加熱法とは、熱源に接続した一對の型の間にリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子を充填し、加圧しながら加熱する方法である。加圧加熱は真空、又は酸素を除去しHe、Ar、 $\text{N}_2$ 等の不活性ガスを満たした（ガス置換）雰囲気中で行うのが好ましい。

【0027】真空又はガス置換加圧加熱処理を行う装置について、図3〜図5を参照して説明する。図3に示す加圧加熱装置1は、真空ポンプ7が設けられた真空チャンバー6、その中に配置された成型型2、成型型2内を上下して成型型2内に充填されたリン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物3を加圧するパンチ4a、4b、

並びに各パンチ4a、4bを駆動するラム5a、5bを有する。成型型2内には、処理温度を測定するための熱電対（図示せず）が設けられている。またガスポンプ11にはガス導入口及びガスポンペが設けられている。

【0028】各ラム5a、5bは、加圧駆動機構9により駆動されてリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との混合物3を加圧するとともに、給電端子（図示せず）を介して電源8と接続され、パンチ4a、4bを加熱する。制御部10は加圧駆動機構9、電源8、真空ポンプ7及び熱電対

に接続されており、成型型2内の焼結圧力及び焼結温度、真空チャンバー6内の真空度等を制御する。【0029】図4に示すように、成型型2は環状構造を有し、断面が円形、小判形、長方形等のキャビティー2aを有する。各パンチ4a、4bは成型型2のキャビティー2a内を上下動するように、キャビティー2aよりも僅かに小さい断面を有する。各パンチ4a、4bはラム5a、5bに固定されている。

【0030】(2) リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の充填

図2に示す通り本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、合成樹脂粒子200(I)及び200(II)がリン酸カルシウム粒子100を包囲するように粒子表面で接合した構造となっている。このようなリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を得るには、リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子を成型型に充填する段階で、図1に示すように合成樹脂粒子200(I)及び200(II)がリン酸カルシウム粒子100の周囲を取り囲むようにしなければならない。

【0031】リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子を混合した後、成型型2のキャビティー2aに充填する。この時、リン酸カルシウム粒子/合成樹脂粒子の重量比は1/9〜8/2が好ましい。重量比が8/2超だと、リン酸カルシウム粒子の周囲が合成樹脂粒子で満たされず、リン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなる。一方1/9未満だとリン酸カルシウムの割合が低すぎ、生体適合性が低下するので好ましくない。

【0032】(3) 加圧加熱処理

リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子I・IIの混合物3を、図5に示すように成型型2のキャビティー2aに充填した後、真空チャンバー6を密閉して真空ポンプ7により脱気し、 $10^{-1}$  Torr程度の真空度に保つ。その後 $\text{N}_2$ ガス、He、Ar等の不活性ガスで置換してもよい。この処理で脱酸素（低濃度）状態にすることにより、合成樹脂の酸化分解を防止できる。

【0033】制御部10により加圧駆動機構9が作動して、ラム5a、5bの少なくとも一方が互いに接近する方向に移動し、これらに固定されたパンチ4a、4bはリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子I・IIの混合物3を加圧する。パンチ4a、4bによる加圧力は0.5〜50 MPaとするのが好ましく、1.0〜20 MPaとするのがより好ましい。加圧力が0.5 MPaより小さいと合成樹脂粒子同士の接合が

不十分となり、複合体から粒子が脱落しやすくなる。また50 MPaより大きくしてもそれに見合う形態保持性の向上が得られず、かえってリン酸カルシウム粒子が崩壊する等の問題が生じるだけである。

【0034】次いで、電源8によってパンチ4a、4bを加熱することにより、リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子I・IIは加圧下で加熱され、図2に示すように合成樹脂粒子I及びIIが粒子表面で接合する。

【0035】リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子I・IIの混合物3の加熱は、予め設定した昇温プログラムに従って行うのがよい。その場合、成型型2に設けられた熱電対(図示せず)により混合物3の温度を検出し、熱電対の出力を制御部10に入力する。制御部10は入力した温度データに基づき昇温プログラム通りに昇温させるための信号を作成し、それを電源8に出力する。電源8は制御部10からの命令に従い、適当な電圧をラム5a、5bに供給する。

【0036】加熱温度は130~300℃であるのが好ましく、150~250℃であるのがより好ましい。加熱温度が130℃未満だと合成樹脂粒子同士の密着が不十分となり、複合体から粒子が脱落しやすくなる。また加熱温度が300℃超だと合成樹脂粒子が粒子形状を保てず、熔融して一体化してしまう場合があるので好ましくない。

【0037】加熱時間(加熱温度に保持する時間)は1~30分間とするのが好ましい。加熱時間が1分より短いと合成樹脂粒子同士の密着が不十分であり、また30分より長くしても密着力の向上が生じないので好ましくない。より好ましい加熱時間は3~10分間である。

【0038】加圧加熱処理終了後のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を室温まで放冷し、成型型より取出す。複合体の表面にリン酸カルシウムが十分露出していない場合には、表面を研削してもよい。

【0039】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】実施例1

1200℃の大気炉で仮焼結した1.500 gの多孔質リン酸カルシウム粒子(粒径0.2~0.3 mm、カルシウム/リン比1.67)、1.470 gの架橋アクリル粉体(平均粒径15μm、ケミスノーMX-1500H、綜研化学(株))、及び30 mgの非架橋アクリル粉体(平均粒径1.5μm、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成型型(内12×22 mm)に充填した。

【0041】次に上下から10 MPaの加圧を行い、加熱して240℃で5分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0042】これにより12.0×22.0×6.7 mmのリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて0.2 mm削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウ

ムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は27.5 MPaであった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は21.5 MPaであった。

【0043】実施例2

700℃の大気炉で仮焼結した2.000 gの多孔質リン酸カルシウム粒子(平均粒径0.01 mm、カルシウム/リン比1.50)、900 mgの架橋アクリル粉体(平均粒径15μm、ケミスノーMX-1500H、綜研化学(株))、及び100 mgの非架橋アクリル粉体(平均粒径0.40μm、ケミスノーMP-1000、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成型型(内12×22 mm)に充填した。

【0044】次に上下から10 MPaの加圧を行い、加熱して240℃で5分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0045】これにより12.0×22.0×6.0 mmのリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて0.1 mm削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は22.2 MPaであった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は15.6 MPaであった。

【0046】実施例3

1100℃の大気炉で仮焼結した200 mgの多孔質リン酸カルシウム粒子(粒度0.2~0.6 mm、カルシウム/リン比2.0)、900 mgの架橋アクリル粉体(平均粒径1.5μm、ケミスノーMX-150、綜研化学(株))、及び900 mgの非架橋アクリル粉体(平均粒径1.5μm、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株))を混合し、加圧加熱装置の成型型(内12×22 mm)に充填した。

【0047】次に上下から20 MPaの加圧を行い、加熱して150℃で30分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0048】これにより12.0×22.0×6.5 mmのリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて0.2 mm削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は23.8 MPaであった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は23.5 MPaであった。

【0049】実施例4

1000℃の大気炉で仮焼結した1.500 gの多孔質リン酸カルシウム粒子(粒度1.0~3.0 mm、カルシウム/リン比1.67)、1.497 gの架橋アクリル粉体(平均粒径90μm、ケミスノーMR-90G、綜研化学(株))、及び3 mgの非架橋ア

クリル粉体（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株)）を混合し、加圧加熱装置の成形型（内 $12\times 22\text{mm}$ ）に充填した。

【0050】次に上下から5MPaの加圧を行い、加熱して $240^{\circ}\text{C}$ で10分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0051】これにより $12.0\times 22.0\times 7.3\text{mm}$ のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて $0.2\text{mm}$ 削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $26.3\text{MPa}$ であった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $18.6\text{MPa}$ であった。

#### 【0052】実施例5

$1200^{\circ}\text{C}$ の大気炉で仮焼結した $2.40\text{g}$ の多孔質リン酸カルシウム粒子（粒度 $0.2\sim 0.6\text{mm}$ 、カルシウム/リン比 $1.67$ ）、 $0.48\text{g}$ の架橋アクリル粉体（平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、ケミスノーMX-300、綜研化学(株)）、及び $0.12\text{g}$ の非架橋アクリル粉体（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株)）を混合し、加圧加熱装置の成形型（内 $12\times 22\text{mm}$ ）に充填した。

【0053】次に上下から1MPaの加圧を行い、加熱して $240^{\circ}\text{C}$ で20分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0054】これにより、 $12.0\times 22.0\times 5.8\text{mm}$ のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体の表面をフライスを用いて $0.1\text{mm}$ 削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $28.2\text{MPa}$ であった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $19.7\text{MPa}$ であった。

#### 【0055】実施例6

$1200^{\circ}\text{C}$ の大気炉で仮焼結した $1.50\text{g}$ の多孔質リン酸カルシウム粒子（粒度 $0.2\sim 0.6\text{mm}$ 、カルシウム/リン比 $1.67$ ）、 $1.20\text{g}$ の架橋アクリル粉体（平均粒径 $90\mu\text{m}$ 、ケミスノーMR-90G、綜研化学(株)）、及び $0.30\text{g}$ の非架橋アクリル粉体（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、ケミスノーMP-1400、綜研化学(株)）を混合し、加圧加熱装置の成形型（内 $12\times 22\text{mm}$ ）に充填した。

【0056】次に加圧加熱装置を用いて、上下から $10\text{MPa}$ の加圧を行い、加熱し、 $240^{\circ}\text{C}$ 、5分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0057】これにより、 $12.0\times 22.0\times 6.9\text{mm}$ のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体表面をフライスを用いて $0.3\text{mm}$ 削り、表面を光学顕微鏡

及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $59.9\text{MPa}$ であった。さらに、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $38.5\text{MPa}$ であった。

#### 【0058】比較例1

$1200^{\circ}\text{C}$ の大気炉で仮焼結した $1.50\text{g}$ の多孔質リン酸カルシウム粒子（粒度 $0.2\sim 0.6\text{mm}$ 、カルシウム/リン比 $1.67$ ）、 $1.50\text{g}$ の架橋アクリル粉体（平均粒径 $90\mu\text{m}$ 、ケミスノーMR-90G、綜研化学(株)）を混合し、加圧加熱装置の成形型（内 $12\times 22\text{mm}$ ）に充填した。

【0059】次に加圧加熱装置を用いて、上下から $10\text{MPa}$ の加圧を行い、加熱し、 $240^{\circ}\text{C}$ 、5分間保持した。その後冷却し室温で加圧を開放した。

【0060】これにより、 $12.0\times 22.0\times 7.1\text{mm}$ のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が成形できた。この複合体表面をフライスを用いて $0.3\text{mm}$ 削り、表面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察した結果、リン酸カルシウムがアクリル樹脂に覆われることなく表面に良好に露出していた。またリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $55.1\text{MPa}$ であった。しかし、この複合体を7日間生理食塩水中に浸漬後測定したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の三点曲げ強度は $2.0\text{MPa}$ 以下であった。

#### 【0061】

【発明の効果】以上の通り、本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、合成樹脂粒子同士が粒子表面で接合した構造となっている。そのため通常の状態では、合成樹脂粒子によってリン酸カルシウム粒子が強固に保持されているが、切削研磨時には、合成樹脂粒子相互の粒子界面及びリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との粒子界面が剥がれる。従って合成樹脂粒子が溶融して、リン酸カルシウム粒子の表面を覆ってしまうといった問題がなく、極めて加工性に優れている。また非架橋性の合成樹脂粒子IIが粒子間の空隙を充填し、バインダーとして機能するので、水分に対する安定性に優れたリン酸カルシウム-合成樹脂複合体とすることができる。

【0062】かかる構造を有する本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、人工歯根や骨補強材等の用途に好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物が成形型に充填された状態（加圧加熱処理前）を示す拡大断面図である。

【図2】 リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子の混合物を加圧加熱処理してなるリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を示す拡大断面図である。

【図3】 本発明の方法を実施するための真空加圧加熱装置の構成を示す概略図である。



11

12

【図4】 図3の真空加圧加熱装置の成形部位を示す分解図である。

【図5】 図4の真空加圧加熱装置の成形型にリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子の混合物を充填した状態を示す縦断面図である。

【符号の説明】

1・・・加圧加熱装置

2・・・成形型

2a・・・キャビティ

3・・・リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子Ⅰ・Ⅱの \*10

\* 混合物

4a・・・（上）パンチ

4b・・・（下）パンチ

5a, 5b・・・ラム

6・・・真空チャンバー

7・・・真空ポンプ

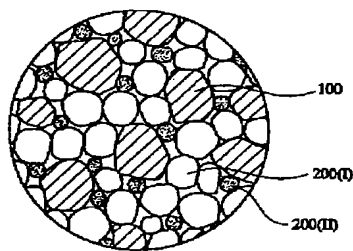
8・・・電源

9・・・加圧駆動機構

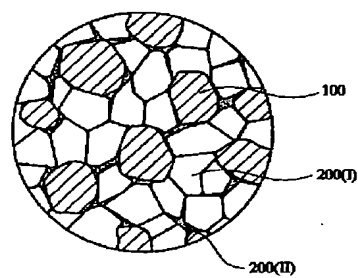
10・・・制御部

11・・・ガスポンプ

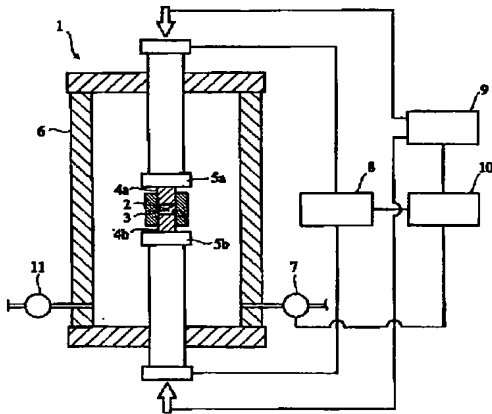
【図1】



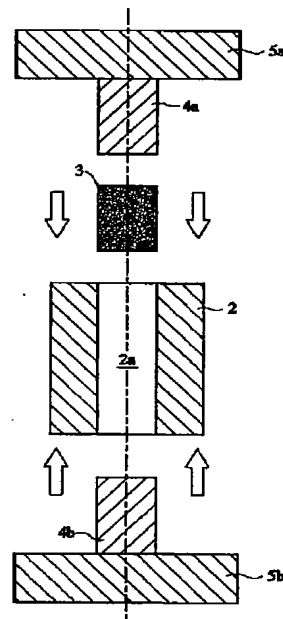
【図2】



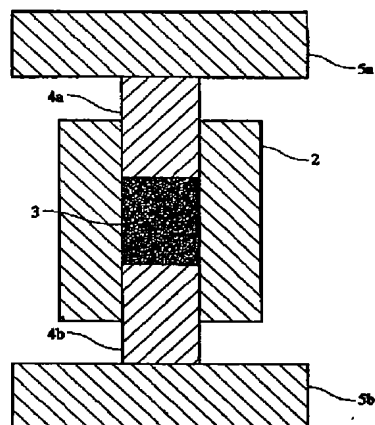
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C059 AA01  
4C081 AB03 BA12 BA13 BB08 CA081  
CF011 CF021 CF031 DA11  
DB02 EA03 EA12  
4C089 AA02 AA06 BA03 BA16 BE02  
CA02 CA04  
4C097 AA01 BB01 CC01 DD07 DD08  
EE03 FF20 SC10

## FEATURE ARTICLES

# The Medical Application of Rapid-prototyping Technology

Yasuo Ueda, Hideki Aita, Takaaki Ninomiya,  
Sinntaro Tamura, Noriyuki Satoh and Noboru Ohata

**ABSTRACT:** Stereo-laserlithography(SL) is a Japanese invented industrial technology in the field. Rapid-prototyping technology initiated from SL, is going to be applied in medical fields. Recently, the technologies used to scan the human body, for example three-dimensional computed tomography (3D-CT), have progressed. Data obtained from body scans, can be reconstructed and made into a model of a patient's organ for surgical simulation. In the future, we will be able to make best-fitted shapes of organs for individual patients using three-dimensional computers assisted by design aids (3D-CAD) and simulation. This will be a order-made medical care, different from simple reproduction.

**Keywords:** RP(Rapid Prototyping), Stereo-Laserlithography, Surgical Simulation

---

Department of Oral Functional Science, Hokkaido University Graduate School of Dental Medicine  
N13 W7, Kita-Ku, Sapporo 060-8586, Japan  
[Received: March 31, 2003]